

D3

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑰ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 30 11 235 A 1

⑯ Int. Cl. 3:  
C 09 B 41/00  
C 09 B 29/01

⑳ Aktenzeichen: P 30 11 235.7  
㉑ Anmeldetag: 22. 3. 80  
㉒ Offenlegungstag: 1. 10. 81

Deutschland

㉓ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:  
Schmeidl, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal, DE

DE 30 11 235 A 1

DE 30 11 235 A 1

㉕ Verfahren zur Herstellung von Flüssigemulsionen basischer Azofarbstoffs

3011235

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034377

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeinstellungen basischer Azofarbstoffe aus m-Phenyldiaminen, die noch durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sein können, durch Diazierung und Kupplung, dadurch gekennzeichnet, daß man die m-Phenyldiamine in carbonsaurer Lösung diazotiert und kuppelt.  
5
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäuren Ameisensäure oder Essigsäure verwendet.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol m-Phenyldiamin mindestens 0,9 Mol Carbonsäure verwendet.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Diazotierung Natriumnitrit oder ein Alkylnitrit verwendet.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylnitrit Neopentylglykoldinitrit verwendet.
- 30 6. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol m-Phenyldiamin 0,55 bis 0,75 Mol an Nitrit berechnet als salpetrige Säure verwendet.
7. Verwendung der erfundungsgemäß hergestellten Farbstoffe zum Färben von Papier, Leder oder anionisch modifizierten Fasern.

35 152/80 Bg/Be 20.03.1980

130040/0443

ORIGINAL INSPECTED

3011235

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034377

-2-

Verfahren zur Herstellung von Flüssigeinstellungen basischer Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von basischen Azofarbstoffen aus m-Phenyldiaminen, die noch durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sein können, durch Diazotierung und Kupplung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die m-Phenyldiamine in carbonsaurer Lösung diazotiert und kuppelt.

10

Als Lösungsmittel kommen z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkansäuren in Betracht, die z.B. noch durch Fluor, Chlor, Hydroxy oder Methoxy substituiert sein können. Im einzelnen seien z.B. Fluoresigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Hydroxyessigsäure, Methoxyessigsäure und vorzugsweise Ameisen-, Essig- oder Propionsäure genannt.

15

Das Lösungsmittel kann weiterhin Wasser oder andere Lösungsmittel, wie Alkanole, Glykole, Glykolether oder Amide, z.B. Methanol, Ethanol, Propanole, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylen-glykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Butyrolacton enthalten.

20

In der Regel enthält das für die Diazotierung und Kupplung verwendete Lösungsmittel ungefähr 20 - 70 % Carbonsäure und als Rest 30 - 80 % Wasser.

25

Zum Diazotieren eignen sich z.B. Alkalinitrite, insbesondere jedoch Alkylnitrite, die nach der Reaktion in Lösungsmittel übergehen. Solche Alkylnitrite sind beispielsweise in der DE-OS 21 44 420 beschrieben, im einzelnen sei beispielsweise Propylenglykoldinitrit, Dipropylenglykoldinitrit oder Neopentylglykoldinitrit genannt. Als Alkalinitrit

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/034377

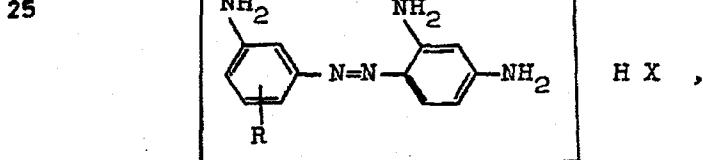
-3-

kommt insbesondere Natriumnitrit in Betracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man das m-Phenyldiamin oder m-Phenyldiamingemisch in carbonsaurer Lösung vorlegt und dann das Diazotierungsmittel zugibt. Reaktionstemperaturen von ungefähr -10 bis +30°C sind geeignet. Nach dem Nachröhren für 1/2 bis ungefähr 4 Stunden erhält man direkt eine Farbstofflösung, die dann durch Zugabe von Wasser, Carbonsäure oder weiteren Lösungsmitteln insbesondere zur Kältestabilisierung auf Typstärke eingestellt werden kann. Zweckmäßigerweise wird nach dem Nachröhren noch eine Erwärmung auf ungefähr 50°C und danach eine Filtration eingeschaltet. Einzelheiten der Reaktionsführung können den Beispielen entnommen werden.

Die Mengenverhältnisse werden zweckmäßigerweise so gewählt, daß die verfahrensgemäß hergestellten Lösungen ungefähr 15 bis 40 % Farbstoff enthalten.

Die verfahrensgemäß hergestellten Lösungen enthalten als Farbstoffe im wesentlichen Verbindungen der allgemeinen Formel



30 wobei R Alkyl, insbesondere Methyl oder auch Methoxy und X ein als Anion abspaltbarer Rest sind, ferner liegen Verbindungen vor, die durch weitere Diazotierung von Aminogruppen und Kupplung entstehen.

35

130040/0443

3011235

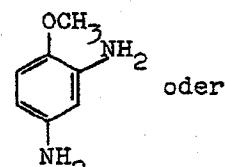
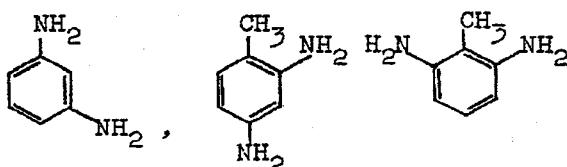
BASF Aktiengesellschaft

- 5 -  
- 4 -

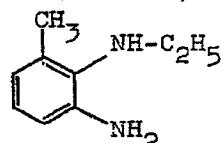
O.Z. 0050/034377

Als m-Phenyldiamine werden insbesondere folgende Verbindungen verwendet:

5



10



15

Die Reaktionsprodukte sind z.B. unter den Handelsnamen Bismarckbraun G und R oder Vesuvin bekannt und dienen zur Färbung von Papier, besonders Altpapier oder Leder oder auch zum Färben anionisch modifizierter Fasern, z.B. Acrylnitrilpolymerisaten. Durch Abmischen mit anderen basischen Farbstoffen können natürlich auch andere Farbtöne, wie Schwarz, eingestellt werden.

25

Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeinstellungen dieser basischen Farbstoffe bietet das erfindungsgemäße Verfahren große Vorteile, weil man direkt, d.h. ohne die zumeist schwierige Zwischenisolierung der Farbstoffbase, die in ein gut lösliches Salz überführt werden muß, eine allen Ansprüchen der Praxis genügende Flüssigkeinstellung erhält. Es treten somit auch keine Abwasserprobleme auf.

30

Überraschend war bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vor allem, daß die Diazotierung in Gegenwart von Carbonsäuren, d.h. ohne Mineralsäuren, gelingt und daß man Lösungen trotz langsamer Zugabe des Diazotierungsmittels erhält, die

L

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

-4-  
-5-

O.Z. 0050/034377

ohne Ausfällung von Farbstoff mit Wasser mischbar sind.  
Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelingt es zudem,  
Farbstoffe herzustellen, die Papier in unterschiedlichen  
Nuancen färben.

5

Trotz der erfindungsgemäßen "Eintopffahrweise", d.h. ohne  
die Möglichkeit Neben- oder Zersetzungprodukte abzutrennen,  
gelingt es Farbstoffe herzustellen, die den bisherigen Han-  
delsmarken an Brillanz gleichkommen oder sie sogar über-  
treffen.

10

Weiterhin tritt bei den Flüssigkeinstellungen keine Stick-  
stoffabspaltung mehr auf, die zuweilen bei den bereits exi-  
stierenden Flüssigmarken zu Schwierigkeiten geführt hat.

15

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Angaben über  
Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das  
Gewicht.

20

Beispiel 1

In eine Mischung aus 360 Teilen Essigsäure, 80 Teilen Was-  
ser und 60 Teilen Glykol werden 105 Teile m-Phenyldiamin  
eingetragen und unter Röhren und Erwärmung aufgelöst. Dann  
25 kühlt man auf 8 bis 10°C ab und trägt portionsweise in et-  
wa eineinhalb Stunden 47 Teile Natriumnitrit ein. Die Tem-  
peratur hält man durch Kühlen im Bereich um 8 bis 13°C.  
Nach beendeter Zugabe röhrt man eine halbe Stunde nach,  
gibt 10 Teile m-Phenyldiamin hinzu und röhrt noch weitere  
30 3 Stunden bei 8 bis 13°C. Hernach erwärmt man etwa 1 Stunde  
lang auf 35 bis 40°C und kühlt dann ab.

35

Die so erhaltene Farbstofflösung färbt Papier rotstichig  
braun.

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

-5-

O.Z. 0050/034377

-6-

Beispiel 2

105 Teile m-Phenyldiamin werden in einer Mischung aus  
360 Teilen Essigsäure, 50 Teilen Wasser und 60 Teilen Gly-  
kol gelöst. Zur vorgelegten Lösung läßt man bei etwa 10°C  
in eineinhalb Stunden 53 Teile Neopentylglykoldinitrit hin-  
zufließen. Man kühlt und läßt die Temperatur nicht über  
15°C ansteigen. Nun läßt man eine Stunde nachröhren und  
gibt dann 4 Teile m-Phenyldiamin hinzu. Nach weiterem  
zweistündigem Nachröhren bei 8 bis 13°C wird eine Stunde  
lang auf 35 bis 40°C erwärmt und anschließend abgekühlt.  
Durch Zugabe von 55 Teilen Wasser wird die Farbstofflösung  
auf die Farbstärke der im Beispiel 1 erhaltenen Lösung ab-  
geschwächt.

15 Die Papierfärbung ist im Vergleich zur Lösung aus Bei-  
spiel 1 gelbstichiger braun.

Beispiel 3

20 115 Teile 1,3-Diaminobenzol werden in einer Mischung aus  
140 Teilen Wasser und 72,2 Teilen einer 84,1-prozentigen  
Ameisensäure gelöst und auf 5°C abgekühlt. Man läßt dann  
unter Röhren und Kühlen in etwa eineinhalb Stunden 53 Teile  
Neopentylglykoldinitrit hinzufließen, ohne daß die Tempe-  
ratur über 15°C ansteigt. Nach beendeter Zugabe läßt man  
3 Stunden bei etwa 10 bis 15°C nachröhren, gibt dann 140  
Teile Essigsäure und 70 Teile Wasser hinzu und erwärmt an-  
schließend eine Stunde lang auf 35 bis 40°C. Man gibt dann  
30 60 Teile Glykol und 42 Teile Wasser hinzu und kühlt ab.

Die so erhaltene Farbstofflösung färbt im Vergleich zur  
Lösung aus Beispiel 2 Papier deutlich gelber bei gleicher  
Farbstärke.

35

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

- 6 -

O.Z. 0050/034377

- 7 -

Beispiel 4

101,4 Teile Toluylendiamin-2,4 und 54,6 Teile Toluylendiamin-2,6 werden in 170 Teilen Wasser gelöst, dann werden  
5 98 Teile 84,1-prozentige Ameisensäure zugegeben und auf 5°C abgekühlt. In eineinhalb Stunden lässt man unter Rütteln  
74 Teile Neopentylglykoldinitrit hinzufließen und hält hierbei die Temperatur durch Kühlung im Bereich um 5 bis 15°C. Nach beendetem Zugabe röhrt man 3 Stunden nach und  
10 lässt auf Raumtemperatur kommen. Die Lösung wird dann mit 100 Teilen Essigsäure und 55 Teilen Glykol verdünnt.

Die Färbungen auf Papier sind gelbstichig braun mit geringer Brillanz.

15

Beispiel 5

2 028 Teile 1-Methyl-2,4-diaminobenzol und 1 092 Teile 1-Methyl-2,6-diaminobenzol werden in einer Mischung aus  
20 4 520 Teilen Eisessig und 1 480 Teilen Wasser gelöst. Man kühlte auf etwa 10°C ab und lässt in ungefähr 4 Stunden unter Kühlung 1 460 Teile Neopentylglykoldinitrit hinzufließen. Während der Zugabe hält man die Temperatur im Bereich um 0 bis 15°C. Anschließend röhrt man 3 Stunden nach und erwärmt dann 2 Stunden lang auf 50 bis 55°C. Hernach verdünnt man mit 1 300 Teilen Glykol und 1 600 Teilen Wasser.

30 Gegenüber dem Farbstoff aus Beispiel 4 ist diese Lösung (nach photometrischer Beurteilung) gleich farbstark, die Nuance ist röter und der Farbton nach visueller Beurteilung der Papierfärbung stumpfer.

35

130040/0443

74073 D/41 BASF AG	E21 F06	BADI 22.03.80 *EP-36-553	E(21-C1) F(3-F2, 3-F16B, 5-A6D)	051
22.03.80-DE-011235 (30.09.81) C09b-29/* C09b-37 C09b-41 C09b-67/34	Liquid basic azo dyestuff formulation prodn. - from meta-phenylene diamine cpd. by diazotisation and coupling in carboxylic acid soln.,	D/S: E(CH DE FR GB IT LI).	In the prodn. of liquid formulations of basic azo dyestuffs (I) from opt. alkyl- or alkoxy- subst. m-phenylenediamine (II), diazotisation and coupling of (II) are carried out in carboxylic acid (III) soln. (III) pref. is formic or acetic acid.	<p><u>EXAMPLE</u></p> <p>105 (wt.)pts. m-phenylenediamine (IIA) were dissolved in a mixt. of 360 pts. acetic acid, 80 pts. water and 60 pts. glycol, cooled to 8-10°C and treated with 47 pts. NaNO<sub>2</sub> in portions in 1½ h, 10 pts. (IIA) were added, then the mixt. was stirred 3 h at 8-13°C, heated 1 h at 35-40°C and cooled again. The resultant dyestuff soln. dyed paper reddish-brown.(10pp016).</p> <p>(G) ISR: DS2312087 FR2406656 FR2335493.</p>
74073			<u>USE/ADVANTAGES</u>	<p>(I) formulations are specified for dyeing paper, leather or anionically modified fibres. The formulations are miscible with water without pptn. and give brilliant results. No elimination of N<sub>2</sub> occurs.</p> <p><u>PREFERRED</u></p> <p>The amt. of (III) used is at least 0.9 mole/mole (II). Diazotisation is carried out with NaNO<sub>2</sub> or an alkyl nitrite, esp. neopentyl glycol dinitrite, in an amt. equiv. to 0.55-0.73 mole HNO<sub>2</sub>/mole (II).</p>

EP--36553